



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09040610 A**(43) Date of publication of application: **10 . 02 . 97**

(51) Int. Cl. **C07C 69/06**
B01J 23/02
B01J 23/06
C07C 67/36
// C07B 61/00

(21) Application number: **07190823**(22) Date of filing: **26 . 07 . 95**(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**

(72) Inventor: **EBATA HIDEJI**
IKOMA FUTOSHI
YONEOKA MIKIO
OKAMOTO ATSUSHI
NAKAMURA KENJI

(54) **PRODUCTION OF METHYL FORMATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain methyl formate useful as a solvent, etc., under industrially advantageous reaction conditions in extremely high selectivity by carrying out reaction in the presence of a specific oxide catalyst.

SOLUTION: Methanol is reacted with carbon monoxide in the presence of an alkaline earth metal oxide catalyst (preferably a calcium oxide catalyst containing a metal

oxide of IIa group other than calcium, IIb group, IIIb group or IVa group as a support. Furthermore, the catalyst is preferably prepared by adding ammonium bicarbonate or sodium carbonate as a precipitant to an aqueous solution of nitric acid salt or acetic acid salt of IIa group other than calcium, IIa group, IIIb group or IVa group metal and calcium nitrate or calcium acetate, filtering a co-precipitated precipitate, drying the precipitate at 100°C and baking the dried precipitate at 500-1000°C.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40610

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/06		9546-4H	C 0 7 C 69/06	
B 0 1 J 23/02			B 0 1 J 23/02	Z
23/06			23/06	Z
C 0 7 C 67/36			C 0 7 C 67/36	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-190823

(22) 出願日 平成7年(1995)7月26日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 江端 秀司

新潟県新潟市太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 生駒 太志

新潟県新潟市太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(72) 発明者 米岡 幹男

新潟県新潟市太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 辛酸メチルの製造法

(57) 【要約】

【課題】 メタノールと一酸化炭素から辛酸メチルを工業的に有利に製造する。

【解決手段】 アルカリ土類金属酸化物触媒（カルシウム以外のII a 族、II b 族、III b またはIV a 族金属酸化物を担体とする酸化カルシウム触媒）の存在下で、メタノールと一酸化炭素を反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ土類金属酸化物触媒の存在下で、メタノールと一酸化炭素を反応させることを特徴とするギ酸メチルの製造法。

【請求項2】アルカリ土類金属酸化物触媒が、カルシウム以外のIIa族、IIb族、IIb族またはIVa族金属酸化物を担体とする酸化カルシウム触媒である請求項1のギ酸メチルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメタノールと一酸化炭素とからギ酸メチルを製造する方法に関するものである。ギ酸メチルは、ギ酸、ホルムアミド、各種カルボン酸エステル類、有機化合物の合成原料および溶剤等に利用される工業上重要な有機化学品の一つである。

【0002】

【従来の技術】ギ酸メチルの製造法としては、ギ酸とメタノールのエステル化、亜硝酸メチルの分解、ホルムアルデヒドの2量化、メタノールの酸化、水素と一酸化炭素からの直接合成、メタノールの一酸化炭素によるカルボニル化、メタノールの脱水素等の方法が知られている。この中で工業的に実用化されている方法は古くから実施されているメタノールのカルボニル化法とメタノールの脱水素法である。

【0003】メタノールの脱水素法は最近実用化された新しい方法で、新規な高選択性触媒開発により実用化され、その触媒特許としては、特開平3-151047号、特開昭58-163444号等が挙げられる。メタノールのカルボニル化法は欧米で古くから実施されており、現在もギ酸メチル製造の主要な製造方法として知られている。この反応で用いられる触媒としては、金属アルコキシド、DBU（ジアザビシクロウンデセン）等の強塩基触媒、あるいは遷移金属カルボニル等が知られている。

【0004】金属アルコキシド触媒の例としては、アルカリ金属のアルコキシドを用い、温度60～130℃、圧力40～200atmで反応させることが知られている（工化誌、59巻 871～875 頁（1956年））。金属アルコキシド触媒は、一酸化炭素ガス中に水素が共存しても良いが、原料メタノール及び一酸化炭素中の水分や二酸化炭素は触媒毒となり、触媒は失活すると共に消費を伴うため水分や二酸化炭素を極力少なくする必要があり、精製系は重要な工程となる。金属アルコキシドを用いる方法は、ギ酸メチル選択率も高く実際に工業的に行われている方法であるが、より有利に進めるため反応方法や反応器形状、プロセス等を含め多くの提案もされている。

【0005】DBU等の強塩基触媒については日化誌(1977, No. 4, 457～465 頁)に、メチルセロソルブ溶媒を用いDBUを触媒として圧力170～400atm、温度45～200℃で実験が行われている。また金属カルボ

ニル触媒についてはジャーナル オブ モレキュラー キャタリシス (Journal of Molecular Catalysis) 45(1988), 235～246 頁に、ルテニウムのヒドリドカルボニウム触媒がアルコールのカルボニル化によるギ酸エステル合成に有効であるとしている。この触媒は第一アルコールに有効であるが、第二、第三アルコールには適当でない。

【0006】以上に示した例はいずれも均一触媒系での反応であるが、不均一触媒系の例として、イオン交換樹脂触媒を使用した例がある。米国特許第4, 100, 360号には、強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて0～200℃、100～5, 000psi. の条件下で反応させる方法を提供している。しかし、この方法による流通反応では反応率が低く実用的でない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の均一系触媒での反応では、溶液中の触媒濃度が均一であり、反応が均等に起こる利点がある。しかし触媒を含む溶液から反応生成物であるギ酸メチルおよび未反応メタノールと触媒溶液との分離が難しい。多くの場合、これらを含む混合溶液と触媒溶液を分離するには、蒸留等の操作による方法が一般であるが、多くの熱エネルギーを要すること、触媒によっては蒸留等の加熱操作で触媒が変化、変質する恐れがあること等が問題となっている。また均一系触媒での反応では原料メタノールおよび原料一酸化炭素ガス中の不純物の影響を受け易く、特に水分、二酸化炭素は触媒と反応して不溶性の物質に変化して分離不可能になったり、或いはギ酸を副生し、触媒の損失だけでなく運転操作そのものができなくなる。この影響を無くするには原料メタノール、原料一酸化炭素を徹底的に精製することが必要であるが、複雑な工程と大量のエネルギーを必要とし、工業化の障害となる。米国特許第4, 100, 360号にイオン交換樹脂を触媒としたメタノールと一酸化炭素とからのギ酸メチル製造法が提案されている。この方法では実施例で見る限り反応圧力が高いにも拘らず反応成績が低く充分であるとはいえない。

【0008】

【課題を解決するための手段】以上の如く均一系触媒での反応ではプロセスが複雑となり、大量のエネルギーを必要とする。かかる状況の中で、発明者らは触媒との分離が容易で、熱エネルギー的にも有利な不均一系触媒の方が工業的に適していると考え、不均一系触媒について鋭意研究した結果、アルカリ土類金属酸化物触媒を用いることにより温和な反応条件で工業的に有利にギ酸メチルが得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、アルカリ土類金属酸化物触媒の存在下で、メタノールと一酸化炭素を反応させることを特徴とするギ酸メチルの製造法であり、特に該アルカリ土類金属酸化物触媒として、カルシウム以外のIIa族、IIb族、IIb族またはIVa族金属酸化物を担体とする酸化カルシウ

10

20

30

40

50

ム触媒が用いられる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いる触媒は例えば次のようにして調製することができる。共沈法によるものは、カルシウム以外のIIa族、IIb族、IIb族またはIVa族金属の硝酸塩または酢酸塩と、硝酸カルシウムあるいは酢酸カルシウムの水溶液に、沈澱剤として重炭酸アンモニウムあるいは炭酸ナトリウムなどを注加し、共沈した沈澱を濾過して100℃において乾燥後、300～1000℃好ましくは500～1000℃において焼成する。また含浸法によるものは、カルシウム以外のIIa族、IIb族またはIVa族金属酸化物担体に、硝酸カルシウムあるいは酢酸カルシウムを水溶液にて含浸して100℃において乾燥後、300～1000℃、好ましくは500～800℃で焼成する。

【0010】本発明における原料メタノールは工業用グレードがそのまま使用することができる。しかし使用に先だって乾燥剤を用いるなどして、メタノール中の水分を極力少なくすることが好ましい。原料の一酸化炭素は、その他のガスとして、水素、窒素等の本反応に不活性なガスを含有することは差し支えないが、一酸化炭素濃度が低すぎる場合には反応時の一酸化炭素分圧を維持するために全圧力を高くする必要があるので、原料ガス中の一酸化炭素濃度は20%以上が好ましい。二酸化炭素、水分は反応に悪影響を与えるので、原料の一酸化炭素は脱湿、脱炭酸等のガス精製工程を通してから使用することが好ましい。

【0011】本発明の反応においてメタノールと一酸化炭素のモル比は理論的には1:1であるが、一酸化炭素が過剰な条件が有利であり、該モル比は1:1～100である。未反応一酸化炭素の循環再使用を考えると該モル比は1:1.2～50とすることが好ましい。反応器または反応管から分離された未反応一酸化炭素は、反応系に循環することができる。メタノールと一酸化炭素の反応温度は30～300℃であるが、温度制御性などの点から工業的に100～250℃が有利である。反応圧力は5～200 kg/cm²であるが、必要以上の高圧力は装置費が高くなり得策でなく、通常10～100 kg/cm²が選択される。

【0012】本発明においてメタノールと一酸化炭素の反応の方法は特に制限されるものではなく、内部攪拌装置を有する槽型反応器を用いて回分方式、原料の一酸化炭素あるいはメタノールを供給しながら行う半回分方式いずれも可能である。またイオン交換樹脂触媒を管型反応器に充填し、反応管上部から一酸化炭素とメタノールを並流で連続供給するトリクルベッド式、下部からメタ*

*ノールを連続供給し、並流もしくは向流で一酸化炭素を連続供給する方式、管型反応管で反応管出口反応液の一部を循環して新規供給メタノールとともに供給する循環方式等いずれも実施できる。

【0013】これらの方法により反応器また反応管からは触媒と分離されたメタノールとギ酸メチル混合物が得られ、蒸留によりよりギ酸メチルを分離した後、回収されたメタノールを反応原料として循環することができる。本反応は平衡反応であり、生成するギ酸メチルは原料のメタノールよりも低沸点物であるから、生成したギ酸メチルを蒸留で系外に連続的に抜き出し平衡を崩しながら行う反応蒸留を採用することもできる。この方式を採用すれば高い反応率で容易にギ酸メチルを得ることができる。

【0014】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例で制限されるものではない。

【0015】実施例1～5

実施例1～3の触媒はカルシウム以外のIIa族、IIb族、IIb族またはIVa族金属の硝酸塩1mmolと硝酸カルシウム10mmolの水溶液200mlに沈澱剤として炭酸ナトリウム0.11mol/l水溶液100mlを注加し、共沈した沈澱を濾過して100℃において乾燥後、900において焼成することにより調製した。実施例4及び5の触媒はカルシウム以外のIIa族、IIb族、IIb族またはIVa族金属酸化物担体2.61gに硝酸カルシウム4水和物1.25g(5.2mmol)を水溶液にて含浸して100℃において乾燥後、666℃で焼成することにより調製した(この仕込量では焼成後CaOが10wt%となる)。内容積100mlのステンレス製オートクレーブに所定量の触媒とメタノールを充填した。オートクレーブの蓋を締めて、内部を窒素ガスで十分に置換するとともに漏れのないことを確かめた。次いでオートクレーブに一酸化炭素を所定圧力まで充填した。これを外部から加熱できる振盪台に設置し、振盪しながら所定温度に加熱した。2時間振盪反応の後、オートクレーブを振盪台から取り外し、水に漬けて冷却した。オートクレーブのバルブを開いて内部ガスを徐々にパージし、ガス量を計量するとともに組成を分析した。オートクレーブ圧力が大気と同圧になったら蓋を開けて内容物を取り出し、秤量したのち分析した。反応条件と結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
触媒種	CaO/ZnO	CaO/Al ₂ O ₃	CaO/ZrO ₂	CaO/ZnO	CaO/MgO
原子比	Ca/Zn=10	Ca/Al=10	Ca/Zr=10		
CaO 量(mmol)	10	10	10	5.2	5.2

5					6
メタノール					
仕込量 (mmol)	321	322	318	313	311
CO充填					
圧力 (kg/cm ² G)	50	50	50	50	50
反応温度 (°C)	180	180	180	180	180
ギ酸メチル					
収率 (mol%)	9.7	6.2	7.9	11.6	7.5
選択率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

【0017】比較例1～2

内容積100mlのステンレス製オートクレーブに、所定量の触媒とメタノールを充填した。オートクレーブの蓋を締めて、内部を窒素ガスで十分に置換するとともに漏れのないことを確かめた。次いでオートクレーブに一酸化炭素を所定圧力まで充填した。これを外部から加熱できる振盪台に設置し、振盪しながら所定温度に加熱した。2時間振盪反応の後、オートクレーブを振盪台から取り外し、水に漬けて冷却した。オートクレーブのバル*

*ブを開いて内部ガスを徐々にパージし、ガス量を計量するとともに組成を分析した。オートクレーブ圧力が大気と同圧になったら蓋を開けて内容物を取り出し、秤量したのち分析した。反応条件と結果を表4に示す。なお使用した触媒は、比較例1ではDBU 2.6mmol、比較例2ではイオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIRA-910）2mlである。

【0018】

【表2】

比較例	1	2
メタノール仕込量 (mmol)	313	358
CO充填圧力 (kg/cm ² G)	50	50
反応温度 (°C)	60	40
ギ酸メチル収率 (mol%)	2.3	2.2
選択率 (%)	99	100

【0019】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明の方法によってアルカリ土類金属酸化物触媒存在下でメタノールと一酸化炭素を反応させることにより、反応温度150～250℃の工業的に有利な反応条件でギ酸メチルが得られる。なお本発明の方法ではギ酸メチル※

※の選択率が極めて高く、また不均一系触媒を用いる反応なので触媒との分離が容易であり、熱エネルギー的にも有利なプロセスとなる。従って本発明の方法によりギ酸メチルを工業的に有利に製造することができ、本発明の産業上の意義は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 淳

新潟県新潟市太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

★

★(72)発明者 中村 賢司

新潟県新潟市太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内